

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭52—106363

⑤Int. Cl<sup>2</sup>.

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和52年(1977)9月6日

B 01 D 53/34

1 0 7

13(7) A 11

7305—4A

F 01 N 3/00 //

51 D 51

7515—32

発明の数 1

B 01 J 8/02

13(9) G 11

6703—4A

審査請求 有

B 01 J 23/74

13(7) C 31

6639—4A

(全 5 頁)

④エンジンの排気浄化用触媒の劣化防止方法

広島市観音新町1丁目7番61号

①特 願 昭51—23945

⑩出 願 人 東洋工業株式会社

②出 願 昭51(1976)3月4日

広島県安芸郡府中町新地3番1

⑦発 明 者 桜井茂

号

⑭代 理 人 松村幸二

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エンジンの排気浄化用触媒の劣化防止方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) エンジンの排気系に、 $Al_2O_3$ を主成分とする担体に $\gamma-Fe_2O_3$ および $Fe_3O_4$ を担持させた触媒を介設し、排気中の $NO_x$ を浄化する必要のある運転領域では上記触媒を還元雰囲気内で使用し触媒の還元作用によつて $NO_x$ を浄化する一方、 $NO_x$ を浄化する必要のない運転領域では上記触媒を酸化雰囲気内で使用し上記還元作用によつて $Fe_3O_4$ に変化した酸化鉄を $\gamma-Fe_2O_3$ に再生させ触媒の活性低下を防止するようにしたことを特徴とするエンジンの排気浄化用触媒の劣化防止方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、エンジンの排気浄化用触媒、特に排気中の窒素酸化物を浄化する触媒の劣化を防止する方法に関するものである。

近年、エンジンから放出される排気中に含有さ

れる有害成分のうち一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物( $NO_x$ )は大気汚染の原因になるとして問題視されており、これら有害成分を除去することに力が注がれ、その除去方法も種々考え出されている。

上記有害成分のうちCO、HCは比較的簡単に浄化可能であるが、 $NO_x$ はエンジン性能との関係上それを効果的に処理することは技術上多大の困難を伴うものであるが、 $NO_x$ 浄化の一方法としてエンジンの排気系に還元触媒を介設し触媒の還元作用によつて $NO_x$ を処理する方法は有力な手段とされている。

そして、上記した還元触媒としては主に貴金属系触媒(Pt, Rh, Pd等)、卑金属系触媒(Fe, Ni, Cr, Co等)が存在するが卑金属系触媒に属する鉄系触媒は貴金属系あるいは鉄系以外の卑金属系触媒に比較して酸化雰囲気(排気中の未燃炭成分を完全に燃焼するために必要な酸素量以上の酸素が存在する排気の状態)での耐久性に優れたものとして知られている。

特開昭52-106363(2)

本発明は、鉄系触媒、具体的には $Al_2O_3$ を主成分とする担体上に $\gamma-Fe_2O_3$ および $Fe_3O_4$ を担持させた触媒の性状を解析しこの触媒を還元雰囲気(排気中の未燃燃焼成分を完全に燃焼するために必要な酸素が不足している排気の状態)あるいは酸化雰囲気に選択的に置くことによって、効果的に触媒の活性低下を防止するようにしたものである。

つまり、上記触媒において還元作用を行なう主成分である $\gamma-Fe_2O_3$ および $Fe_3O_4$ は還元雰囲気内に置かれると、 $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ なる化学変化を起しその還元作用に伴なつて次第に活性が低下してしまい、 $FeO$ まで変化するとほとんど還元作用を発揮しないものとなるため、この種触媒の劣化を防止するにはなるべく酸化鉄を $\gamma-Fe_2O_3$ の状態にしておくことが望まれる。

そこで、本発明では、 $Fe_3O_4$ は酸化雰囲気内しかも $Al_2O_3$ の存在下において、 $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$ なる化学変化を起すことに着眼し、エンジンの排気系に、 $Al_2O_3$ を主成分とする担体に $\gamma-Fe_2O_3$  <sup>(および $Fe_3O_4$ )</sup>を担持させた触媒を介設し、排気中の $NO_x$ を浄化す

る必要のある運転領域(例えば加速時等)では上記触媒を還元雰囲気内で使用し触媒の還元作用によって $NO_x$ を浄化する一方、 $NO_x$ を浄化する必要のない運転領域(例えばエンジン冷機時、減速時あるいは郊外走行時等)では上記触媒を酸化雰囲気で使用し上記還元作用によって $Fe_3O_4$ に変化した酸化鉄を $\gamma-Fe_2O_3$ に再生させ触媒の活性低下を防止するようにしたのである。

第1図は $Al_2O_3$ を主成分とする球状担体に、 $\gamma-Fe_2O_3$ および $Fe_3O_4$ ( $Fe$ :0.2~1.5重量パーセント)を主成分とする酸化鉄、 $Mn$ (0.1~0.6重量パーセント)そして $Ru$ (0.01~0.1重量パーセント)を担持させた触媒をエンジンの排気系に介設し、触媒入口付近の排気空燃比(排気空燃比とは、排気成分より換算した吸入混合気の空燃比をもつて排気ガスの性状を表示したものである。なお、排気中に2次空気あるいは燃料が付加される場合の排気成分より換算した排気空燃比は、真の吸入混合気と付加空気あるいは燃料を総合したみかけ上の吸入混合気空燃比によって示す。)および触媒層温度の異

(3)

(4)

なる条件下で100時間使用した後に、その触媒層温度を600℃とした場合の $NO_x$ 浄化率を示すグラフであり、このグラフで明らかなように排気空燃比14.7あるいは17(酸化雰囲気)で使用した後のものは排気空燃比13.5(還元雰囲気)で使用した後のものに比較し $NO_x$ 浄化率の低下が少ないことがわかる。上記した特性は、元来 $NO_x$ 浄化が必要な運転領域においてこの触媒が置かれる排気空燃比範囲である13.5~14.5(還元雰囲気)の範囲において明確であり、例えば排気空燃比13.5、触媒層温度800℃で100時間使用した後のものと、排気空燃比17、触媒層温度800℃で100時間使用した後のものとの $NO_x$ 浄化率を比較すると、前者では排気空燃比14.5において85%の浄化率であるのに対し後者は95%以上の浄化率を維持していることがわかり、さらに排気空燃比14において前者では浄化率の低下が認められるのに対し後者のものは使用前の触媒(Fresh)に比べ全く劣化していないことがわかる。

(5)

このように、第1図で明らかなように触媒の活性低下を防止するには触媒を酸化雰囲気内に置けばよいことになる。

また、触媒を酸化雰囲気内に置く際にも触媒層温度が高くなる程 $NO_x$ 浄化率は低下する傾向にあり、触媒層温度は触媒の耐久上限である950℃以下でしかも、 $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$ なる反応が起る下限温度である220℃以上に設定する必要があるが、好ましくは600℃近傍に維持すればよい。

第2図は、本発明による方法を自動車用エンジンに適用した場合の実施例を示す図であり、1は気筒1a~dを備えたエンジン本体、2はリフテセフドされた気化器、3a~dは気化器2と各気筒1a~dを連結する吸気管、4は排気マニホールド、5は排気管である。6は排気管5に介設された本発明の対象となる鉄系還元触媒、7は還元触媒6の後流側排気管5に介設されたCO・HC浄化用酸化触媒である。また、8はエンジン本体1によってプーリ駆動されるエアポンプ、9、10および11はエアポンプ8からの空気を排気マニ

(6)

ホールド 4 および、または還元触媒 6 と酸化触媒 7 との間の排気管 5 内に供給する 2 次空気を、12 は 2 次空気を 9, 10, 11 中に介設され 2 次空気の切換えや流量調整を行なう 2 次空気制御弁、13 および 14 はそれぞれ 2 次空気を 10 および 11 に設けた逆止弁である。

上記実施例の作動について説明すると、まずエンジンの運転状態をエンジン回転数、車速、吸入負圧、スロットル開度あるいは冷却水温等を検出する装置によつて感知し、 $\text{NO}_x$  を浄化する必要のある運転領域では 2 次空気制御弁 12 によつてエアクリーパンプ 8 からの 2 次空気の大半あるいは全量を 2 次空気を 9 および 11 を通過するようにする。よつてリフセプトされた気化器 2 から吸気管 3 a ~ d を介してエンジン本体 1 に供給される混合気は各気筒 1 a ~ d によつて燃焼されるが、排気マニホールド 4 および排気管 5 を介して還元触媒 6 に導入される排気の空燃比が 1.35 ~ 1.45 程度になるよう上記混合気の空燃比が設定されている。この場合、還元触媒 6 は還元雰囲気内に置

(7)

に酸化触媒 15 を介設しエンジン冷機時に排気温度を高め還元触媒 6 を活性温度まで急速に高めるようにしてもよい。

第 3 図は他の実施例を示すもので、第 3 図において第 2 図と同一部分は同一番号を付し説明は省略する。第 3 図において、20 a はリフセプト気化器、20 b はリーンセプト気化器、30 a, 30 d は気化器 20 a と気筒 1 a, 1 d をそれぞれ連結する吸気管、30 b, 30 c は気化器 20 b と気筒 1 b, 1 c をそれぞれ連結する吸気管である。

上記実施例において、 $\text{NO}_x$  浄化の必要な運転域では、気筒 1 a および 1 d に対し理論空燃比より小さな空燃比の混合気が気化器 20 a から供給される一方、気筒 1 b および 1 c に対し理論空燃比より大きな空燃比の混合気が気化器 20 b から供給されるが、全気筒に供給される混合気の総合空燃比は理論空燃比より小さくなるように設定されている。よつて、上記した運転状態では還元触媒 6 は還元雰囲気内に置かれることになるので良好

(9)

特開昭52-106363(3)

かれるため良好な還元作用を発揮し  $\text{NO}_x$  浄化を行なう。そして還元触媒 6 を通過した排気には 2 次空気を 11 より 2 次空気が供給されるので酸化触媒 7 は酸化雰囲気内で  $\text{CO} \cdot \text{HC}$  の浄化を行なうことができる。

また、 $\text{NO}_x$  浄化の必要のない領域においては、2 次空気制御弁 12 が 2 次空気供給管 10 にも 2 次空気の流通を許容するよう作動し排気中に 2 次空気を混入して排気空燃比を 1.47 以上にする。よつて還元触媒 6 においては、還元作用によつて  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に変化した酸化鉄が  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に再生される。この際、触媒 6 の温度は排気マニホールド 4 に供給される 2 次空気の量、排気管 5 の形状、長さあるいは触媒 6 の容器の容量、形状等を調整し 600℃ 近傍になるようにすればよい。

なお、上記実施例で排気マニホールド 4 に開口させた 2 次空気管 10 を排気管 5 に開口させてもよいのは言うまでもなく、排気空燃比を変化させるため、気化器の燃料流量を変化させる方法を用いてもよい。また、還元触媒 6 の上流側排気管 5

(8)

な還元作用を行なう。また、この場合には各気筒が理論空燃比より大または小なる空燃比の混合気で運転されるためエンジン本体 1 から排出される  $\text{NO}_x$  量も少い。さらに、排気中には気筒 1 b および 1 c から出る高温の余剰酸素が含まれているため還元触媒 6 に導入されるまでに 2 次燃焼を誘起し排気温度を上昇させるので還元触媒を高温に維持することが容易となる。

また、 $\text{NO}_x$  を浄化する必要のない運転域では気化器 20 a の燃料を絞るかあるいは吸気管 30 a および 30 d に空気を付加することによつて気筒 1 a および 1 d に供給される混合気を希薄化し、排気空燃比が理論空燃比以上になるようにする。よつて、この運転状態では還元触媒 6 は酸化雰囲気内に置かれ触媒の活性化が行なわれることになる。

なお、高出力が要求される運転領域では気化器 20 b の燃料を増大させる等して全気筒に濃混合気で運転するようにしてもよい。

このように、本発明では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とする担体に  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を担持させた触媒を

特開昭52-106363(4)

NO<sub>x</sub> 浄化の必要のない運転領域において良好に活性化できるため、長時間にわたって高い浄化率を維持できるとともに、NO<sub>x</sub> 浄化の必要のない運転領域においてエンジンに供給される混合気を希薄化できるので、燃費を低減することができる。

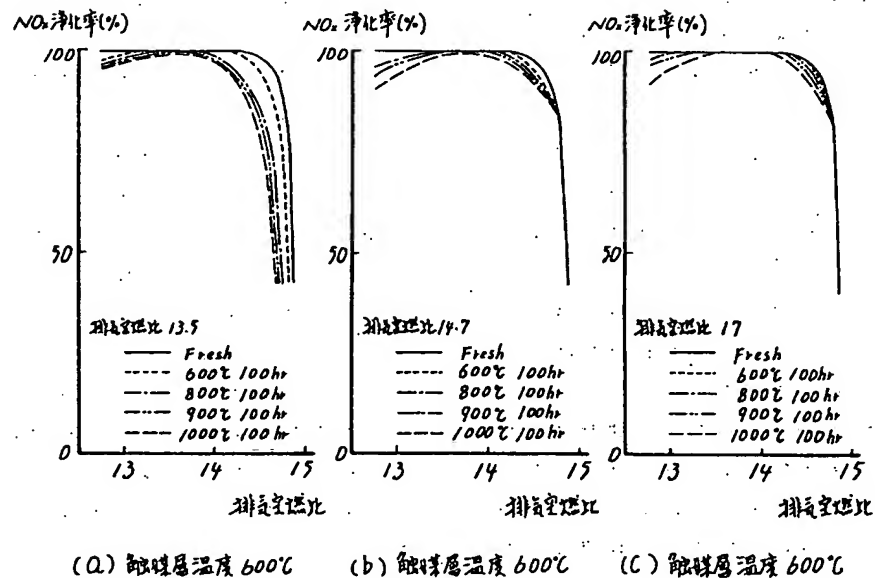
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の対象とする触媒を設定条件で使用した後、触媒層温度を600℃とした場合の各空燃比におけるNO<sub>x</sub> 浄化率を示すグラフで、(a)は排気空燃比13.5、触媒層温度600～1000℃で使用した場合、(b)は排気空燃比14.7、触媒層温度600～1000℃で使用した場合、(c)は排気空燃比17、触媒層温度600～1000℃で使用した場合のグラフで、第2図は本発明による方法をエンジンに適用した実施例を示す説明図、第3図は他の実施例を示す説明図である。

1.....エンジン本体、6.....起元触媒、7.....酸化触媒

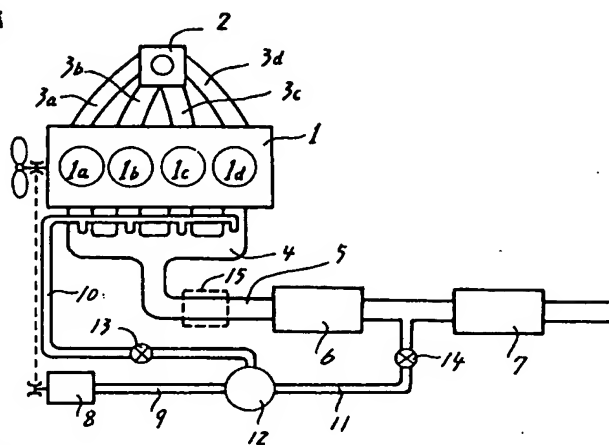
(a)

第1図



特開昭52-106363(5)

第 2 図



第 3 図

